### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-101427

(43)Date of publication of application: 06.05.1988

(51)Int.CI.

CO8G 77/04

(21)Application number: 61-245229

(71)Applicant: HITACHI LTD

(22)Date of filing:

17.10.1986

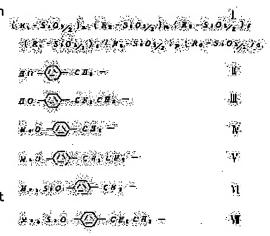
(72)Inventor: SUGIYAMA HISASHI

NATE KAZUO INOUE TAKASHI MIZUSHIMA AKIKO

### (54) ALKALI-SOLUBLE LADDER SILICONE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title ladder silicone excellent in oxygen plasma resistance and useful as a functional polymer material such as a light- or radiaton- sensitive material, having a specified structural formula. CONSTITUTION: A substituted trichlorosilane or substituted trialkoxysilane containing an organic group having a phenolic hydroxyl group protected in the form of an alkoxy group, a t-butyldimethylsiloxy group, a methylene acetal or the like is obtained by, for example, a process wherein a halide (e.g., benzyl chloride derivative) is condensed with HSiCl3 in the presence of a tert. amine. This compound is subjected to a treatment which varies according to the protected hydroxyl group to eliminate the protective group. In this way, the title silicone of formula I (wherein R1W2 are each an organic group having a phenolic hydroxyl group, R3W6 are each an organic group of a phenolic hydroxyl group; n and m are each a positive integer not including 0; l, o, p and q are each a positive integer including 0, and



(n+m)/n+m+l+o+p+q)>0.4), e.g., a compound of formula I (wherein R1 is formula II, R2 is formula III, R3 is formula IV, R4 is formula V, R5 is formula VI and R6 is formula VII.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

# PC 917 BEST AVAILABLE COPY



⑩ 日本国特許庁(JP)

@特許出願公開

### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-101427

@Int\_Cl.4

識別記号

庁内整理番号

匈公開 昭和63年(1988)5月6日

C 08 G 77/04

NUA

6561-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

②発明の名称 アルス

アルカリ可溶性ラダーシリコーン

②特 願 昭61-245229

20出 願 昭61(1986)10月17日

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作 杉 寿 ш **加発明者** 所生産技術研究所内 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作 和 男 名手 72)発 明 所生產技術研究所內 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作 降史 井 上 79発 明 所生產技術研究所内 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作 子 73発 明 所生產技術研究所内

⑪出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

20代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

明 細 書

発明の名称
 アルカリ可溶性ラダーシリコーン

- 2. 特許請求の範囲
  - 1. 下記一般式(1)で表わされるアルカリ可溶性ラ ダーシリコーン。

(R<sub>1</sub>-SiO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (R<sub>2</sub>-SiO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (R<sub>3</sub>-SiO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>e</sub> (R<sub>4</sub>-SiO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (R<sub>5</sub>-SiO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>p</sub> (R<sub>6</sub>-SiO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>q</sub> … (1) (但し、一般式(1)中のR<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>はフェノール性水酸基を有する有機基、R<sub>6</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>6</sub>,R<sub>6</sub>はフェノール性水酸基を含まない有機基である。また、n,nはゼロを含まない正の整数、4.0,p,qはゼロを含む正の整数で、(n+m)/(n+m+1+0+p+q) > 0.4 を満さなければならない。)

2. 上記一般式(1)中の側鎖が下記

 $R_1 : HO \longrightarrow CH_2 -$ 

 $R_1: HO - CH_1CH_1 -$ 

 $R_1: M \cdot O \longrightarrow CH_1 -$ 

 $R_4$ :  $M_4O$   $\longrightarrow$   $CH_2CH_2$   $\longrightarrow$ 

R: : M: , SiO - CH; -

 $R_{\bullet}$ :  $M_{\bullet,\bullet}$  Sio  $-\langle C \rangle - C H_1 C H_1 -$ 

であることを特徴とする特許請求の範囲第1項 記載のアルカリ可容性ラダーシリコーン。

5. 発明の詳細な説明

〔産菜上の利用分野〕

本発明は、光および放射艇感応性材料等の機能性高分子材料として極めて有用な新規な重合体に関する。

更に詳しくは、一般式(i)で表わされるアルカリ 可溶性ラダーシリコーンに関する。

〔従来の技術〕

半導体案子や集積回路等の電子部品の製作には 光をよび放射線を利用したエッチングによる数細 加工技術が用いられ、現在そのレジスト材として は解像度に優れていることから、フェノール樹脂 やポリビニルフェノールのようなアルカリ可溶性 重合体を基本重合体として含むアルカリ現像型の レジスト材料が主流を占めている。例えば、ノボ ラック樹脂と1・2 - ナフトキノンジアジド類との 組成物はポジ型フォトレジストであり、ポリビニ

特開昭63-101427(2)

ルフェノールとビスアジド類との組成物はネガ型フォトレジストになる。また、ノボラック樹脂とボリオレフィンスルホンとの組成物は放射級悠応性ボジ型レジストであることは、広く知られている。一方、半導体太子等の配線の微細化に伴ないレジスト層をバターニングした後の下地のエッチングは、従来の湿式エッテングに代って、ドライエッチングが採用されつつある。

従って、レジスト材料に対しては、ドライエッチングに対する強い耐性が要求されることになる。 従来のアルカリ現像型レジスト材料は下地が金属や金属酸化膜等)の場合に使用されるハログンション酸化膜等)の場合に対が、下階平坦化膜やの対えば二階レジスト法における下階平坦化験やポリイミド等の間間絶縁膜等)の場合に用いられる酸素プラズマに対する耐性は充分ではなく、その特性向上が強く国まれていた。なか、アルカリ現像型レジストの文献としては、1. C. Strieter 著:コグック・マイクロエレクトロニクス・セミ

リ 町溶性 j ダーシリコーンが良いことがわかった。  $(R_1 - SiO_{5/2})_n$   $(R_2 - SiO_{5/2})_s$ 

 $(R_4-SiO_{5/2})_o(R_5-SiO_{5/2})_p(R_6-SiO_{5/2})_q...(i)$  但し、一般式(i)中の $R_1$ ,  $R_2$ はフェノール性水酸基を有する有機基、 $R_5$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ はフェノール性水酸基を含まない有機基である。また、n, nはセイロを含まない正の整数、d, o, p, qはゼロを含む正の整数で、(n+m)/(n+m+d+o+p+q)>0.4を満さなければならない。

ととで、R1、R2は具体的には、例えば、

等フェノールやカテコールを置換基として有する 炭素数 1 ~ 6 ( 置換基の炭素を除く ) のアルキル 基 等が挙げられる。

一方、これ以外のラダーシリコーン骨格に付随する側鎖、R。、R。、R。、R。は一価の有機基であれば制約はない。具体的に例を挙げれば、上述したフェノール性水酸基を有する有機基の水酸盐をア

ナー・ブロシーディング (Kodak Microelectronice

Seminor Proceeding) 116 (1976) 等が挙げられる。
[ 発明が解決しようとする問題点]

本発明の目的は上記した従来の酸素プラズマ耐性の低いアルカリ現像型レジストの基本重合体に変わる、酸素プラズマ耐性の優れたアルカリ可溶性重合体を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

酸果ブラズマ耐性の優れた重合体としては、有機ケイ素系重合体が良く知られている。これは、有機ケイ素系重合体が酸架ブラズマにより効率よくケイ素酸化膜になり、このケイ素酸化膜が、酸素ブラズマ耐性膜として働くためである。一方、アルカリ可溶性の重合体としては、ノボラック樹脂やポリビニルフェノールのようなフェノール性水酸基を有する重合体が知られている。

そこで上記目的を達成するために主鎖がケイ素酸化物の構造に最も近いラダーシリコーン骨格で倒鎖にフェノール性水酸基を有する重合体を積々合成した結果、下記一般式(1)で表わされるアルカ

ルコキシ基、 t - ブチルジメチルシロキシ基、あるいは、メチレンアセタール等の形で保護した基 キアルキル基、ビニル基等が挙げられる。

ただし、アルカリ可溶性にするためには、フェ ノール性水酸基を有する有機基が全体の側鎖の 40%以上存在しなければ充分なアルカリ可溶性は 得られない。

特開昭63-101427 (3)

種々の条件で行なうことができる。 さらに、保護 据をはずす場合にも、例えば、アルコキン基から 水酸基へはトリメテルシリルクロライドとヨウ化ナトリウムを用いる方法やトリメテルシメテルシロサン 基からはテトラーキープテルアンモニウムフルオライドを用いる方法・メチレンフセタールからは五塩化リンを用いる方法等、 種々の反応 明いて行なうことができる。したがって、本発明の重合体を合成するにあたり、その合成法は限定されるものではない。

本発明の重合体はアルカリ性の水に可溶である一方、汎用有機溶剤、例えばアルコール系,エーテル系,アミド系,ケトン系,エステル系,セロソルブ系等の有機溶剤にも容易に溶解し、これらの溶液を用いて成膜することができる。

したがって、従来のアルカリ現像レジストと同様に本重合体を基本重合体とし、種々の感光性溶解阻害剤あるいは感放射線性溶解阻害剤を選べば、本重合体はそれらに対応した光あるいは放射線用

サン - co -

p ー ヒ ド ロ キ シ フ ェ ニ ル エ チ ル シ ル セ ス キオ キ サ ン ー co ー

p - メトキンペンジルシルセスキオキサ

pーメトキシフェニルエデルシルセスキ オキサンー co ー

p ートリメチルシロキシベンジルシルセ スキオキサンー co ー

pートリメチルシロキシフェニルエチル シルセスオキサン )

11 Pーメトキシベンジルトリクロロシランの の合成

提拌機、冷却管。滴下ロート、及び塩酸トラップを備えた50回ッロフラスコを 窒素置換する。フラスコに、塩化第一鍋 79% (0.80 mod)とトリーループロピルアミン 126/8 (8.80 mod)を入れ、アーメトキンベンジルクロライド 1256 % (8.02 mod)とトリクロロシラン 1184% (8.74 mod)の混合物を、窒楽圧下提拌しながら5時間かけて滴下する。フラ

のレジスト材料にすることができる。

一方、本発明の重合体の膜は酸素プラズマ中で全く膜べりせず、極めて高いドライエッチング耐性を示した。したがって、上配レジストは、下地の有機物を酸素プラズマによりドライエッチングする場合の酸素プラズマ耐性酸として働き、例えば、二届レジスト法の上層レジスト等として使用することができる。

(作用)

本発明の重合体は、重合体骨格がケイ素酸化膜の構造に最も近いラダーシリコーン骨格であるために、酸素プラズマ耐性が高く、また、側鎖にフェノール性水酸基を有する有機基が存在するためにアルカリ可溶性になったものと考えられる。
{実施例}

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

突施例 1

ポリ ( P - ヒドロ中シベンジルシルセスキオ中

スコ温度が室温に戻るまで熱成した後、ヘキサン 1.4 を入れ、塩を析出させる。塩を口過した後、減 圧蒸留するととにより目的物を 11829 ( 4.62mol ) 得た。収率 57.7%  $\Delta p$  92℃/4mmBg NMR ( 60MBz,  $CCl_4$ ,  $CB_1Cl_2$  )  $\partial$  293 ( 2B, s ) ,  $\partial$  383 ( 3B, s )  $\partial$  686 ( 2B, d, J=9Bz ) ,  $\partial$  7.15 ( 2B, d, J=9Bz ) ,

12 pーメト中シフェニルエチルトリクロロシ ランの合成

pーメトキシスチレン 36.7 g (0.274 mof)とトリクロロシラン 37.1 g (0.274 mof)を Pyrex 管に入れる。 次いで、塩化白金酸 99.4 mg , トリーn ーブチルアミン 810 mg および p ーメトキシスチレン 0.1888 g から成るサスペンジョンを数隔 Pyrex 管に加え、對管する。對管を 80 で~100 で のオイルパスに入れ反応させた後、對管を開け、内容物を蒸留することにより目的物を 40.0 g (0.148 mof) 待た。 収率 54 f bp 84 ~ 85 で/2 = Bg NMR(60 MHz。 CC6 q , TMS) 81.48 ~ 1.76 (2 H , m), 82.62 ~ 2.88 (2 H , m), 83.60 (3 H , s), 86.61 (2 H , d , J = 8.5 Hz) 8 4.92 (2 H , d , J = 8.5 Hz)

特開昭63-101427 (4)

13 ポリ(pーメトキシベンジルシルセスキオ キサンーcoーpメトキシフェニルエチルシル セスキオキサン)の合成

提拌機, 冷却管, 施下ロート, 及び塩酸トラッ ブを備えた 200 ml 三ッロフラスコに水 80 ml を入 れる。トルエン 20 W に溶解させたアーメトキシフ ェニルエチルトリクロロシラン 10.8% ( 40 mm of ) と、pーメトキシベンジルトリクロロシラン10.28 (40mmol)を攪拌しながら15分で滴下し、次いで 1時間熟成する。混合物を分液ロートに移し、ト ルエン唇を分離する。トルエンと水を蒸留により 除いた後、上記加水分解生成物に水酸化カリウム の 10 wt ダ メタノール裕 液 0.218 を入れ、200℃で 2 時間加熱する。反応混合物をテトラヒドロフラン に溶解させ、不溶物を口過により除いた後、テト ヲヒドロフランを留去することにより目的物を 5.3 8 得た。数平均分子量 1000 ~ 300000 NMR ( 60 MHz , DMSO - da , TMS ) & 0.72 ( 2H , br . . ) 8 1.97 ( 2H, br. s ) , 8 2.37 ( 2H, br. s ) , 8 3.58 (6日, br.コ)、 8 667 (8日, br.コ)。 p ーメトキシ

した後、真空加熱して目的物を 3.9 8 得た。 NMR ( 60 MBz, DMSO - d, TMS ) d 0.78 ( 2H, br. e ) d 1.90 ( 2H, br. e ) , d 2.45 ( 2H, br. e ), d 6.60 ( 8H, br. e ) , d 8.97 ( 2H, br. e )

数平均分子性及びァーヒドロキシペンジル基と アーヒドロキシフェニルエテル基の割合は 1.3 項 記載の前駆体とかわらない。

この他、アーヒドロキシペンジル基とアーヒドロキンフェニルエチル基の割合をかえた共重合体は、アーメトキシペンジルトリクロロシランと、アーメトキシフェニルエテルトリクロロシランの加水分解時の割合により、任意にかえることができた。

15 ポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキ

オキサンー co ー

p ーヒドロキシフェニルエチルシル セスキオキサンー co ー

p - メトヰシベンジルシルセスキオ ヰサン- co -

p - メトヰシフェニルエテルシルセ

フェニルエチル基とアーメトキシベンジル基の比 は約50:50であった。

14 ポリ( p ー ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン - co - p - ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン ) の 合成

提择機、冷却管、滴下ロート、及び塩酸トラップを備えた100ml 三ッロフラスコを盗案置換する。13項配数のポリ(アーメトキシペンジルシルエテルンルキオキサンー co ーアーメトキシフェニルエテルンルセスキオキサン) 5.0 g をアセトニトリル15mlに加熱溶解させてフラスコに入れ、次いで、ヨカ流ではカトリクム130g を加える。窒素圧下加熱避でしたがら、トリメテルクロシラン 9.4 g を15分 成 になったがら、トリメテルクロシラン 9.4 g を15分 成 になったがら、アセトニトリル層を分離する。次いで、アセトニトリル層を分離する。次いで、アセトニトリル層を分離する。次に滴下し、ポリマを一般を変量の水に滴下し、ポリマを

スキオキサンー co ー P ートリメチルシロキシベンジルシ ルセスキオキサンー co ー P ートリメチルシロキシフェニルエ チルシルセスキオキサン)

の合成

14項記載のポリ(pーヒドロキシベンジルシルセスキオキサンー coーpーヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン)の合成法にむいて、メトキシ基をトリメテルシロキシ B 化変換する反応 文字 (トリメテルクロロシランとヨウ化ナトリウム)の量を被らすかあるいは熟成時間を短かするとにより、メトキシ基を任意の割合で改変ができる。また、トリメテルシロキシ基を加水時間を短かくすると、トリメテルシロキシ基の約15%まではそのまま残すことができる。

ただし、水酸基,メトキシ基およびトリメチルシロキシ基が、ペンジル基についているかあるいはフェニルエチル基についているかは特定できた

特開昭63-101427 (5)

1,0

表1に、15項配収のポリマと同様のポリマを 使い、14項配収の試薬量で反応させた場合の水 酸基含量,メトキシ基含量,トリメチルシロキシ 基含量、それぞれの熟成時間依存性を示す。

以下余白

ポリマの水製物の食・メトキン植の塩かにびトリメチャッコキン株の物の製成等間次存在

1						
_		-0K 0SiK.	- 0 Si Me 1 - 0 B	HO -	- 0 Me	- 0 SiHes
	A	変換反応の熱成時間/4	変換反応の熱成時間/4	のモルタ	のモルタ	のモルチ
·		20	9	85	15	0
	2	30	9	9.5	5	0
	3	40	9	66	0.5	5 ប
· · · ·	7	80	0	85	0	15
	S	90	,	16	0	3
	9	5	0	38	47	15
<u>'</u> , !	7	10	. 0	53	3.2	15

#### 16 溶解性

本発明の重合体の溶解性に関して、代表的な汎用有機溶剤で調べた結果、水酸基含有量 40 % 以上の本重合体は、メタノール、テトラヒドロフラン、N,Nージメチルアセトアミド、2ーメチルシクロヘキサノン、酢酸イソアミル、エチルセロソルブ、ジメチルスルホキシドには溶解したが、トルエン、ヘキサン四塩化炭素には不溶であった。一方、水溶液では、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に溶解した。

#### 17 酸素プラズマ耐性

本発明の重合体の2ーメチルシクロへキサノン溶液をシリコン芸板上に、スピンコーテング法により益布し、100℃で30分間ペークすることにより、0.2μm 厚の強膜を形成した。続いて、酸素ブラズマ(条件:0.1 圧 0.5 Torr、RP 300 F, パレル形 アッシャー)に20分間さらしたが、本重合体は全く膜べりしなかった。

### [発明の効果]

本発明の重合体は、汎用有機溶剤に可溶である

ので成蹊するので本重合体を基本重合体とした 後にも溶解するので本重合体を基本重合体とした 種々の感光性溶解阻害剤あるいは感放射線性溶解 阻害剤との組成物は、それらに対応した光ある。 は放射線用のレジスト材料として使用できる。一 方、本重合体は酸素ブラズマ耐性に優れているので、 これらレジストを二層レジスト法の上層レジスト等に使用することができる。以上、述の応 対料等の機能性高分子材料として、極めて効用の 大なるものである。

代理人 弁理士 小 川 勝 男